

(54) POLYPROPYLENE RESIN COMPOSITION

(11) 6-263932 (A) (43) 20.9.1994 (19) JP
 (21) Appl. No. 5-56976 (22) 17.3.1993
 (71) MITSUI TOATSU CHEM INC (72) TADASHI ASANUMA
 (51) Int. Cl⁵. C08L23/08, C08L23/14

PURPOSE: To obtain a resin composition having excellent flexural rigidity, tensile strength, impact strength, etc., and useful for various molded articles, etc., by mixing a specific propylene copolymer with an ethylene copolymer and a catalyst at respective specific ratios.

CONSTITUTION: This resin composition is produced by melting and mixing (A) 30-70 pts.wt. of an ethylene- α -olefin copolymer having an ethylene content of 20-90mol%, (B) 70-30 pts.wt. of a copolymer of propylene and an alkenylsilane such as vinylsilane or allylsilane and (C) a catalyst. The amount of the catalyst is preferably 0.01-10,000ppm based on the total composition.

(54) COMPOSITION AND ITS USE

(11) 6-263933 (A) (43) 20.9.1994 (19) JP
 (21) Appl. No. 5-57069 (22) 17.3.1993
 (71) KURARAY CO LTD (72) SHIGEYUKI HARITA(2)
 (51) Int. Cl⁵. C08L23/08, C08K3/24, C08L29/04

PURPOSE: To obtain a composition composed of a specific saponified ethylene-vinyl ester copolymer and an oxo acid salt containing metal, etc., having excellent stain-proofness, antibacterial property and melt viscosity stability and useful for wallpaper, decorative board, etc.

CONSTITUTION: This composition is composed of (A) 90-99.9wt.% of a saponified ethylene-vinyl ester copolymer having an ethylene content of 20-65mol% and a saponification degree of the vinyl ester unit of ≥ 90 mol% and (B) 10-0.1wt.% of an inorganic oxo acid salt containing antibacterial metal ion. The component A of the composition is preferably composed of 95-50wt.% of the saponified ethylene-vinyl ester copolymer and 5-50wt.% of a carboxylic acid-modified polyethylene resin.

④ (54) SOFT POLYPROPYLENE RESIN

(11) 6-263934 (A) (43) 20.9.1994 (19) JP
 (21) Appl. No. 5-277357 (22) 12.10.1993
 (71) IDEMITSU PETROCHEM CO LTD (72) MASAYUKI TSURUOKA(3)
 (51) Int. Cl⁵. C08L23/10

PURPOSE: To obtain the subject resin having excellent heat-resistance, scratch resistance, low-temperature impact resistance, etc., producible at a low cost and useful for automobile parts, etc., by compounding two kinds of PP polymers having specific properties and obtained by a vapor-phase/slurry single stage polymerization.

CONSTITUTION: This resin composition is composed of (A) 10-90wt.% of a PP having an intrinsic viscosity of ≥ 1.2 dL/g and soluble in boiling heptane and (B) 90-10wt.% of a PP having an intrinsic viscosity of 0.5-9.0dL/g and insoluble in boiling heptane. These PP polymers are produced by a vapor-phase single stage polymerization or a slurry single stage polymerization. The pentad fraction of the composition determined by ¹³C nuclear magnetic resonance absorption is preferably $\geq 20\%$ in terms of rrrr/l-mmmm and the melt peak temperature and melt enthalpy determined by differential scanning calorimetry are $\geq 150^\circ\text{C}$ and $\leq 100\text{J/g}$, respectively.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-263934

(43)公開日 平成6年(1994)9月20日

(51)Int.Cl.⁵

C 0 8 L 23/10

識別記号

L C D

庁内整理番号

7107-4 J

F I

技術表示箇所

審査請求 有 請求項の数 2 F D (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平5-277357
 (62)分割の表示 特願平1-307519の分割
 (22)出願日 平成1年(1989)11月29日
 (31)優先権主張番号 特願平1-69307
 (32)優先日 平1(1989)3月23日
 (33)優先権主張国 日本(J P)

(71)出願人 000183657
 出光石油化学株式会社
 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
 (72)発明者 鶴岡 雅之
 千葉県市原市姉崎海岸1番地1 出光石油
 化学株式会社内
 (72)発明者 大西 陸夫
 千葉県市原市姉崎海岸1番地1 出光石油
 化学株式会社内
 (72)発明者 楠山 英夫
 千葉県市原市姉崎海岸1番地1 出光石油
 化学株式会社内
 (74)代理人 弁理士 久保田 藤郎 (外1名)
 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 軟質ポリプロピレン樹脂

(57)【要約】

【構成】 気相1段重合法又はスラリー1段重合法により得られる軟質ポリプロピレン樹脂であって、(a)極限粘度 $[\eta]$ が 1.2 dl/g 以上の沸騰ヘプタン可溶性ポリプロピレン10~90重量%と、(b)極限粘度 $[\eta]$ が $0.5 \sim 9.0 \text{ dl/g}$ の沸騰ヘプタン不溶性ポリプロピレン90~10重量%とから成る軟質ポリプロピレン樹脂。

【効果】 本発明によれば、気相1段重合法又はスラリー1段重合法でプロピレンを重合させることにより、架橋処理を施さなくても、部分架橋タイプのオレフィン系熱可塑性エラストマー(TPO)に匹敵する力学的特性を有するコスト的に有利な軟質ポリプロピレン樹脂が得られる。本発明の軟質ポリプロピレン樹脂は、溶融特性にも優れていて、押出成形性のみでなく、射出成形性も良好であり、例えば自動車分野におけるバンパーや土木・建築分野における建材用シートや止水材などの材料として好適に用いられる。

第1図

(I) 固体成分

(イ) 固体触媒成分

チタン化合物

マグネシウム化合物

電子供与体

反応

(ロ) 有機アルミニウム化合物

(ニ) 電子供与体

(II) 有機金属成分

有機アルミニウム化合物

(III) アルコキシ基含有芳香族化合物



R' : アルキル基、
 R' : 炭化水素基、水酸基、ニトロ基
 $1 \leq m \leq 8, 0 \leq n \leq (6-m)$

(IV) 電子供与体

オレフィン
予備重合

接触

プロピレン

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 気相1段重合法又はスラリー1段重合法により得られる軟質ポリプロピレン樹脂であって、

(a) 極限粘度 $[\eta]$ が 1.2dl/g 以上の沸騰ヘプタン可溶性ポリプロピレン $10\sim 90$ 重量%と、(b) 極限粘度 $[\eta]$ が $0.5\sim 9.0\text{dl/g}$ の沸騰ヘプタン不溶性ポリプロピレン $90\sim 10$ 重量%とから成る軟質ポリプロピレン樹脂。

【請求項2】 ^{13}C -核磁気共鳴吸収法によるペンタッド分率において、 $\text{rrrr}/1\text{-mmmm}$ が 20% 以上であり、かつ示差走査熱量測定法により求めた融解ピーク温度(T_m)及び融解エンタルピー(ΔH)が、それぞれ 150°C 以上及び 100J/g 以下である請求項1記載の軟質ポリプロピレン樹脂。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は新規な軟質ポリプロピレン樹脂に関するものである。さらに詳しくいえば、本発明は気相1段重合法又はスラリー1段重合法により得られ、架橋処理を施さなくても部分架橋タイプのオレフィン系熱可塑性エラストマー(TPO)に匹敵する力学的特性を有し、かつコスト的に有利で熱可塑性エラストマー材料として好適な軟質ポリプロピレン樹脂に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、熱可塑性エラストマーはゴムとプラスチックの狭間を埋める新しい材料として、また省エネルギー・省資源タイプのエラストマーとして、特に加硫ゴムの代替として、例えばバンパー、サイドモールなどの自動車部品をはじめ、工業機械部品、電気部品、土木・建材用シート、止水材等に広く使用されている。

【0003】このような熱可塑性エラストマーとしては、部分架橋タイプのオレフィン系熱可塑性エラストマー(TPO)が、熱可塑性エラストマーとしての優れた力学的特性を有することから、広く用いられている。しかしながら、このTPOを製造するには、一般にポリプロピレンとエチレン-プロピレン-ジエンゴム(EPDM)を、過酸化物の存在下に混練するなど、操作が煩雑で、かつ過酸化物の使用が必要であるため、得られるTPOはコスト高になるのを免れない。

【0004】したがって、前記TPOに類似した力学的特性などを有する重合体を重合段階で製造することで、低コスト化を図ることが、これまで種々試みられてきた。例えば、プロピレン-ヘキセン共重合体(特開昭49-53983号公報、特公昭62-19444号公報)、弾性ポリプロピレン(特開昭61-179247号公報)などが提案されている。しかしながら、これらの重合体は、いずれも低温特性が不十分であるという欠点を有している。

【0005】また、ポリプロピレンの低温特性の改良の

2

ために、プロピレン/エチレン-プロピレンの二段重合法がよく知られているが(例えば、特開昭57-50804号公報)、この方法では、柔軟性と実用性のある引張強さを兼ね備えた重合体を製造することは困難である。他方、ポリプロピレンは、工業的にはチーグラー系触媒を用いて製造されているが、この場合、主として結晶性のアイソタクチックポリプロピレンが生成し、約 $10\sim 15\%$ のアタクチックポリプロピレンが副生する。このアタクチックポリプロピレンは、数平均分子量(M_n)が約 $10,000$ 程度と低く、その実用的価値が乏しいものであった。

【0006】ところで、本発明者らは、先に、マグネシウム、チタン、ハロゲン原子及び電子供与体を必須成分とする固体触媒成分と、有機アルミニウム化合物とアルコキシ基含有芳香族化合物との組合せから成る触媒系を用いてプロピレンを重合させることにより、高分子量のアタクチックポリプロピレンが容易に得られることを見出し(特開昭63-243106号公報)。この方法により得られるアタクチックポリプロピレンは、沸騰ヘプタンに可溶性であって、分子量が、通常 $25,000\sim 100,000$ 程度と高く、かつ分子量分布も比較的狭いという特徴を有している。このアタクチックポリプロピレンは、ゴム状弾性体としての性質と優れた溶融特性を有しているが、機械的強度が充分ではなく、単独では成形材料としての用途の制限を免れないという問題がある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような事情のもとで、熱可塑性エラストマーとしての良好な力学的特性を有し、かつコスト的に有利であって、例えば自動車分野におけるバンパー、土木・建築分野における建材用シートや止水材などに好適に用いられる熱可塑性エラストマー材料を提供することを目的としてなされたものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記の目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、気相1段重合法又はスラリー1段重合法により得られ、特定の極限粘度を有するアタクチックポリプロピレン成分(沸騰ヘプタン可溶性ポリプロピレン成分)と、特定の極限粘度を有するアイソタクチックポリプロピレン成分(沸騰ヘプタン不溶性ポリプロピレン成分)とを所定の割合で含有する軟質ポリプロピレン樹脂が、その目的に適合し得ることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0009】すなわち本発明は、気相1段重合法又はスラリー1段重合法により得られる軟質ポリプロピレン樹脂であって、(a) 極限粘度 $[\eta]$ が 1.2dl/g 以上の沸騰ヘプタン可溶性ポリプロピレン $10\sim 90$ 重量%と、(b) 極限粘度 $[\eta]$ が $0.5\sim 9.0\text{dl/g}$

3

の沸騰ヘプタン不溶性ポリプロピレン90~10重量%とから成る軟質ポリプロピレン樹脂を提供するものである。

【0010】本発明の軟質ポリプロピレン樹脂は、極限粘度 $[\eta]$ が1.2dl/g以上、好ましくは1.5dl/g以上の沸騰ヘプタン可溶性ポリプロピレン成分と、極限粘度 $[\eta]$ が0.5~9.0dl/g、好ましくは1.0~6.0dl/gの沸騰ヘプタン不溶性ポリプロピレン成分とから成り、かつ該沸騰ヘプタン可溶性ポリプロピレン成分と沸騰ヘプタン不溶性ポリプロピレン成分の含有量が、それぞれ10~90重量%及び90~10重量%、好ましくは25~70重量%及び75~30重量%の範囲にあることが必要である。

【0011】前記沸騰ヘプタン可溶性ポリプロピレン成分の極限粘度 $[\eta]$ が1.2dl/g未満では、破断時応力が低く、ゴム弾性が損なわれるおそれがある。また、この沸騰ヘプタン可溶性ポリプロピレンの含有量が10重量%未満では、柔軟性が損なわれるおそれがあるし、90重量%を超えると充分な機械的強度が得られない傾向がみられる。一方、沸騰ヘプタン不溶性ポリプロピレン成分の極限粘度 $[\eta]$ が0.5dl/g未満では耐衝撃性に著しく劣るし、9.0dl/gを超えると成形が困難になる傾向がみられる。なお、該極限粘度 $[\eta]$ は、温度135℃のデカリン溶液中で測定した値である。

【0012】本発明の軟質ポリプロピレン樹脂は、 ^{13}C -核磁気共鳴吸収法(^{13}C -NMR)によるペンタッド分率において、rrrr/1-mmmmが20%以上であり、かつ示差走査熱量測定法(DSC)により求めた融解ピーク温度(T_m)及び融解エンタルピー(ΔH)が、それぞれ150℃以上及び100J/g以下であるものが特に好適である。該rrrr/1-mmmmが20%未満では耐低温衝撃性に劣るし、該 T_m が150℃未満では充分な耐熱性が得られず、また、該 ΔH が100J/g未満では柔軟性が損なわれるなど、熱可塑性エラストマーとしての充分な物性が得られないおそれがある。さらに、本発明の軟質ポリプロピレン樹脂においては、透過型電子顕微鏡での観察で、通常、ドメイン構造が観察される。

【0013】このような本発明の軟質ポリプロピレン樹脂は、気相1段重合法又はスラリー1段重合法によって製造することができる。気相1段重合法においては、例えば(イ)マグネシウム、チタン、ハロゲン原子及び電子供与体を必須成分として含有する固体触媒成分と、

(ロ)有機アルミニウム化合物と、必要に応じて用いられる(ニ)電子供与体とを組み合わせたものの存在下にオレフィンを予備重合させて成る固体成分、又は粒径の揃った結晶性ポリプロピレンやポリエチレンなどの結晶性ポリオレフィンパウダーに、前記(イ)固体触媒成分と(ロ)有機アルミニウム化合物と必要に応じて用いら

4

れる(ニ)電子供与体(融点100℃以上)とを分散させて成る固体成分、或いはこれらの方法を組み合わせて得られた固体成分を(I)の成分とし、(II)有機アルミニウム化合物、(III)アルコキシ基含有芳香族化合物、及び所望に応じて用いられる(IV)電子供与体の組合せから成る触媒の存在下に、プロピレンを重合させることにより、所望の軟質ポリプロピレン樹脂が得られる。

【0014】前記(I)の固体成分の調製において、オレフィンを予備重合させる方法を用いる場合、オレフィンとして、例えばエチレン、プロピレン、ブテン-1、4-メチルペンテン-1などの炭素数2~10の α -オレフィンを、通常、30~80℃、好ましくは55~70℃の範囲の温度において、予備重合を行ない、好ましくは融点100℃以上の結晶性ポリオレフィンを形成させる。この際、触媒系のアルミニウム/チタン原子比は通常0.1~100、好ましくは0.5~5の範囲で選ばれ、また電子供与体/チタンモル比は0~50、好ましくは0.1~2の範囲で選ばれる。

【0015】該(I)固体成分における結晶性ポリオレフィンと(イ)固体触媒成分との割合は、重量比1:30ないし200:1、好ましくは1:10ないし50:1の範囲にあるのが望ましい。この気相1段重合法における各触媒成分の使用量については、通常、(I)固体成分はTi原子に換算して、反応容積1リットル当たり0.0005~1モルとなるように用いられ、また、

(III)アルコキシ基含有芳香族化合物/(I)固体成分中のTiモル比が0.01~500、好ましくは1~300、Al/Ti原子比が1~3000、好ましくは40~800、及び(III)アルコキシ基含有芳香族化合物/(IV)電子供与体のモル比が0.01~100、好ましくは0.2~100になるように各成分が用いられる。前記(III)アルコキシ基含有芳香族化合物/

(I)固体成分中のTiモル比が0.01未満では所望の物性を有するポリマーが得られにくいし、500を超えると触媒活性が低下する傾向がみられ、またAl/Ti原子比が前記範囲を逸脱すると触媒活性が不充分となる傾向がみられる。

【0016】さらに、この気相1段重合法における重合条件については、重合温度は通常、40~90℃、好ましくは60~75℃であり、重合圧力は通常、10~45kg/cm²・G、好ましくは20~30kg/cm²・Gの範囲で選ばれ、重合時間は5分ないし10時間程度で充分である。この際、ポリマーの分子量調節は、公知の方法、例えば水素濃度を調節するなどの方法によって行なうことができる。

【0017】一方、スラリー1段重合法においては、2種の触媒系を用いて軟質ポリプロピレン重合体を製造することができる。第1の触媒系は、通常、(イ)マグネシウム、チタン、ハロゲン原子及び電子供与体を必須成

5

分として含有する固体触媒成分と、(ロ)有機アルミニウム化合物と、(ハ)アルコキシ基含有芳香族化合物とを、炭化水素系溶媒を用いて接触させることにより調製することができる。該炭化水素系溶媒としては、例えばヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエンなどの炭素数1~12の飽和又は不飽和の脂肪族、芳香族、脂環式炭化水素のモノ又はポリハロゲン化物などのハロゲン化炭化水素などが挙げられ、これらは1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0018】この触媒系における各成分の使用量については、通常、(イ)固体触媒成分は、Ti原子に換算して反応容積1リットル当たり0.0005~1モルとなるように用いられ、また(ハ)アルコキシ基含有芳香族化合物/(イ)固体触媒成分中のTiモル比が、0.01~500、好ましくは1~300、Al/Ti原子比が1~3000、好ましくは40~800になるような割合で各成分が用いられる。前記(ハ)アルコキシ基含有芳香族化合物/(イ)固体触媒成分中のTiモル比が0.01未満では所望の物性を有するポリマーが得られにくいし、一方、500を超えると触媒活性が低下する傾向がみられる。また、Al/Ti原子比が前記範囲を逸脱すると、触媒活性が不十分となる傾向がみられる。

【0019】一方、第2の触媒系は、通常、前記(イ)固体触媒成分と(ハ)アルコキシ基含有芳香族化合物とを、(ロ)有機アルミニウム化合物の存在下又は不在下において反応させて(Ⅰ)固体成分を得、この固体成分と(Ⅱ)有機アルミニウム化合物とを接触させることにより調製することができる。該(Ⅰ)固体成分の調製を(ロ)有機アルミニウム化合物の存在下に行なう場合、該有機アルミニウム化合物は、その濃度が通常、0.05~100ミリモル/リットル、好ましくは1~10ミリモル/リットルになるように用いられる。この濃度が0.05ミリモル/リットル未満では、有機アルミニウム化合物を存在させた効果が十分に発揮されないし、100ミリモル/リットルを超えると、(イ)固体触媒成分中のチタンの還元が進行し、触媒活性が低下する傾向がみられる。

【0020】一方、該(Ⅰ)固体成分の調製を(ロ)有機アルミニウム化合物の不存在下に行なう場合、通常、(ハ)アルコキシ基含有芳香族化合物/(イ)固体触媒成分中のTiモル比が0.1~200、好ましくは1~50の範囲にあり、かつ(ハ)アルコキシ基含有芳香族化合物の濃度が0.01~10ミリモル/リットル、好ましくは0.1~2ミリモル/リットルになるように、各成分が用いられる。該アルコキシ基含有芳香族化合物の濃度が0.01ミリモル/リットル未満では容積効率が低くて実用的でないし、10ミリモル/リットルを超えると過反応が生じやすく、触媒活性が低下する傾向がみられる。

6

【0021】前記(Ⅰ)固体成分を調製する際の反応条件については、反応温度は通常、0~150℃、好ましくは10~50℃の範囲で選ばれる。この温度が0℃未満では反応が十分に進行しないし、150℃を超えると副反応が起こり、触媒活性が低下する傾向がみられる。また、反応時間は温度によって左右されるが、通常、1~200分、好ましくは10~60分程度である。

【0022】この第2の触媒系における(Ⅰ)固体成分及び(Ⅱ)有機アルミニウム化合物の使用量については、(Ⅰ)固体成分は、通常、Ti原子に換算して反応容積1リットル当たり、0.0005~1モルとなるように用いられ、またAl/Ti原子比が通常、1~3000、好ましくは40~800となるような割合で各成分が用いられる。Al/Ti原子比が前記範囲を逸脱すると触媒活性が不十分となる傾向がみられる。

【0023】このようにして調製された前記第1の触媒系又は第2の触媒系を用いてスラリー1段重合法により、本発明の軟質ポリプロピレン樹脂を製造する場合、反応温度は、通常0~200℃、好ましくは60~100℃の範囲で選ばれ、反応圧力は、通常、1~50kg/cm²・Gの範囲で選ばれる。重合時間は5分ないし10時間程度で充分である。また、この際、ポリマーの分子量調節は、公知の方法、例えば水素濃度を調節する方法などによって行なうことができる。

【0024】このような気相1段重合法又はスラリー1段重合法により、極限粘度[η]が1.2dl/g以上の沸騰ヘプタン可溶性ポリプロピレン10~90重量%と、(b)極限粘度[η]が0.5~9.0dl/gの沸騰ヘプタン不溶性ポリプロピレン90~10重量%とから成る本発明の軟質ポリプロピレン樹脂を得ることができる。

【0025】前記気相1段重合法及びスラリー1段重合法における触媒に用いられる(Ⅰ)固体触媒成分の調製方法、その調製に使用される原料のマグネシウム化合物やチタン化合物、及び触媒の調製に種々使用される有機アルミニウム化合物、アルコキシ基含有芳香族化合物、電子供与体としては、以下の如きものが用いられる。

【0026】まず気相1段重合法及びスラリー1段重合法における触媒に用いられる(Ⅰ)固体触媒成分は、マグネシウム、チタン、ハロゲン原子及び電子供与体を必須成分として含有するものであり、通常、マグネシウム化合物とハロゲン含有チタン化合物と電子供与体とから調製される。

【0027】前記(Ⅰ)固体触媒成分の調製に用いられるマグネシウム化合物としては、例えばマグネシウムジクロリドなどのマグネシウムジハライド、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、ハイドロタルサイト、マグネシウムのカルボン酸塩、ジエトキシマグネシウムなどのアルコキシマグネシウム、アリロキシマグネシウム、アルコキシマグネシウムハライド、アリロキシマグネシ

7

ウムハライド、エチルブチルマグネシウムなどのアルキルマグネシウム、アルキルマグネシウムハライド、或いは有機マグネシウム化合物と電子供与体、ハロシラン、アルコキシシラン、シラノール及びアルミニウム化合物などとの反応物などを挙げることができるが、これらの中でマグネシウムハライド、アルコキシマグネシウム、アルキルマグネシウム、アルキルマグネシウムハライドが好適である。また、これらのマグネシウム化合物は1種を用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0028】また、(イ) 固体触媒成分の調製に用いられるチタン化合物としては、例えばテトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラ-*n*-プロポキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラ-*n*-ブトキシチタン、テトライソブトキシチタン、テトラシクロヘキシロキシチタン、テトラフェノキシチタンなどのテトラアルコキシチタン、四塩化チタン、四臭化チタン、四ヨウ化チタンなどのテトラハロゲン化チタン、メトキシチタニウムトリクロリド、エトキシチタニウムトリクロリド、プロポキシチタニウムトリクロリド、*n*-ブトキシチタニウムトリクロリド、エトキシチタニウムトリブロミドなどのトリハロゲン化アルコキシチタン、ジメトキシチタニウムジクロリド、ジエトキシチタニウムジクロリド、ジプロポキシチタニウムジクロリド、ジ-*n*-ブトキシチタニウムジクロリド、ジエトキシチタニウムジブロミドなどのジハロゲン化ジアルコキシチタン、トリメトキシチタニウムクロリド、トリエトキシチタニウムクロリド、トリプロポキシチタニウムクロリド、トリ-*n*-ブトキシチタニウムクロリドなどのモノハロゲン化トリアルコキシチタンなどが挙げられるが、これらの中で高ハロゲン含有チタン化合物、特に四塩化チタンが好適である。これらのチタン化合物は、それぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0029】また、(イ) 固体触媒成分の調製に用いられる電子供与体は、酸素、窒素、リン、イオウ、ケイ素などを含有する有機化合物であり、基本的にはプロピレンの重合に際し、規則性を向上させるものが用いられる。このような電子供与体としては、例えばエステル類、チオエステル類、アミン類、アミド類、ケトン類、ニトリル類、ホスフィン類、エーテル類、チオエーテル類、酸無水物、酸ハライド類、酸アミド類、アルデヒド類、有機酸類などを挙げることができる。

【0030】具体的には、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジベンジルジメトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラフェノキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ベンジルトリメトキシシランなどの有機ケイ素化合物、ジメチルフタレ

8

ート、ジエチルフタレート、ジプロピルフタレート、ジイソブチルフタレート、メチルエチルフタレート、メチルプロピルフタレート、メチルイソブチルフタレート、エチルプロピルフタレート、エチルイソブチルフタレート、プロピルイソブチルフタレート、ジメチルテレフタレート、ジエチルテレフタレート、ジプロピルテレフタレート、ジイソブチルテレフタレート、メチルエチルテレフタレート、メチルプロピルテレフタレート、メチルイソブチルテレフタレート、エチルプロピルテレフタレート、エチルイソブチルテレフタレート、プロピルイソブチルテレフタレート、ジメチルイソフタレート、ジエチルイソフタレート、ジプロピルイソフタレート、ジイソブチルイソフタレート、メチルエチルイソフタレート、メチルプロピルイソフタレート、メチルイソブチルイソフタレート、エチルプロピルイソフタレート、エチルイソブチルイソフタレート及びプロピルイソブチルイソフタレートなどの芳香族ジカルボン酸ジエステル、ギ酸メチル、酢酸エチル、酢酸ビニル、酢酸プロピル、酢酸オクチル、酢酸シクロヘキシル、プロピオン酸エチル、酪酸エチル、吉草酸エチル、クロロ酢酸メチル、ジクロロ酢酸エチル、メタクリル酸メチル、クロトン酸エチル、ピバリン酸エチル、マレイン酸ジメチル、シクロヘキサンカルボン酸エチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息香酸シクロヘキシル、安息香酸フェニル、安息香酸ベンジル、トルイル酸エチル、トルイル酸アミル、アニス酸エチル、エトキシ安息香酸エチル、*p*-ブトキシ安息香酸エチル、*o*-クロロ安息香酸エチル及びナフトエ酸エチルなどのモノエステルが挙げられる。

【0031】また、*r*-バレロラクトン、クマリン、フタリド、炭酸エチレンなどの炭素数2~18のエステル類、安息香酸、*p*-オキシ安息香酸などの有機酸類、無水コハク酸、無水安息香酸、無水

-トルイル酸などの酸無水物類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ベンゾキノンなどの炭素数3~15のケトン類、アセトアルデヒド、オクチルアルデヒド、ベンズアルデヒド、トルアルデヒド、ナフチルアルデヒドなどの炭素数2~15のアルデヒド類、アセチルクロリド、ベンジルクロリド、トルイル酸クロリド、アニス酸クロリドなどの炭素数2~15の酸ハライド類、メチルエーテル、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、*n*-ブチルエーテル、*t*-ブチルエーテル、アミルエーテル、テトラヒドロフラン、アニソール、ジフェニルエーテル、エチレングリコールブチルエーテルなどの炭素数2~20の対称又は非対称エーテル類、酢酸アミド、安息香酸アミド、トルイル酸アミドなどの酸アミド類、トリブチルアミン、*N*、*N*'-ジメチルピペラジン、トリベンジルアミン、アニリン、ピリジン、ピコリン、テトラメチルエチレンジアミンなどのアミン類、アセトニトリル、ベンゾニト

9

リル、トルニトリルなどのニトリル類、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロパン)、2, 2'-アゾビス(2-エチルプロパン)、2, 2'-アゾビス(2-メチルペンタン)、 α , α' -アゾビスイソブチロニトリル、1, 1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボン酸)、(1-フェニルメチル)-アゾジフェニルメタン、2-フェニルアゾ-2, 4-ジメチル-4-トリロキシペンタンニトリルなどのアゾ結合に立体障害置換基が結合して成るアゾ化合物などが挙げられ、これらは1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0032】これらの中で、エステル類、エーテル類、ケトン類及び酸無水物が好ましく、特に、フタル酸ジ-n-ブチル、フタル酸ジイソブチルなどの芳香族ジカルボン酸ジエステル、安息香酸、p-メトキシ安息香酸、p-エトキシ安息香酸、トルイル酸などの芳香族モノカルボン酸の炭素数1~4のアルキルエステルなどが好適である。芳香族ジカルボン酸ジエステルは、触媒活性及び活性持続性を向上させると共に、得られる重合体の立体規則性を増大させるので特に好ましい。

【0033】該(イ)固体触媒成分は、公知の方法(特開昭53-43094号公報、特開昭55-135102号公報、特開昭55-135103号公報、特開昭56-18606号公報)、例えば(1)マグネシウム化合物又はマグネシウム化合物と電子供与体との錯化合物を、電子供与体及び所望に応じて用いられる粉碎助剤などの存在下に粉碎して、チタン化合物と反応させる方法、(2)還元能を有しないマグネシウム化合物の液状物と液状チタン化合物とを、電子供与体の存在下において反応させて、固体状のチタン複合体を析出させる方法、(3)前記(1)又は(2)で得られたものにチタン化合物を反応させる方法、(4)前記(1)又は(2)で得られたものに、さらに電子供与体及びチタン化合物を反応させる方法、(5)マグネシウム化合物又はマグネシウム化合物と電子供与体との錯化合物を、電子供与体、チタン化合物及び所望に応じて用いられる粉碎助剤などの存在下で粉碎したのち、ハロゲン又はハロゲン化合物で処理する方法、(6)前記(1)~(4)で得られた化合物をハロゲン又はハロゲン化合物で処理する方法、などによって調製することができる。

【0034】さらに、これら以外の方法(特開昭56-166205号公報、特開昭57-63309号公報、特開昭57-190004号公報、特開昭57-300407号公報、特開昭58-47003号公報)によっても、該(イ)固体触媒成分を調製することができる。

【0035】また、周期表II~IV族に属する元素の酸化物、例えば、酸化ケイ素、酸化マグネシウム、酸化アルミニウムなどの酸化物又は周期表II~IV族に属する元素の酸化物の少なくとも1種を含む複合酸化物、例えば、シリカアルミナなどに前記マグネシウム化合物を担持さ

10

せた固形物と電子供与体とチタン化合物とを、溶媒中で、0~200℃、好ましくは10~150℃の範囲の温度において2分~24時間接触させることにより、

(イ)固体触媒成分を調製することができる。

【0036】また、該(イ)固体触媒成分の調製に当たり、溶媒としてマグネシウム化合物、電子供与体及びチタン化合物に対して不活性な有機溶媒、例えば、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素、或いは炭素数1~12の飽和又は不飽和の脂肪族、脂環式及び芳香族炭化水素のモノ及びポリハロゲン化合物などのハロゲン化炭化水素などを使用することができる。

【0037】このようにして調製された(イ)固体触媒成分の組成については、通常、マグネシウム/チタン原子比が2~100、ハロゲン/チタン原子比が5~200、電子供与体/チタンモル比が0.1~10の範囲にある。

【0038】前記触媒において、(ロ)成分として用いられる有機アルミニウム化合物としては、一般式

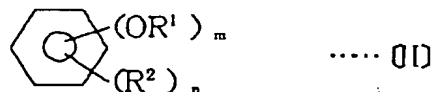


(式中の R^3 は炭素数1~10のアルキル基、Xは塩素、臭素などのハロゲン原子、pは1~3の数である。)で表される化合物を用いることができる。

【0039】このような有機アルミニウム化合物としては、例えば、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロリド、ジイソプロピルアルミニウムモノクロリド、ジイソブチルアルミニウムモノクロリド、ジオクチルアルミニウムモノクロリドなどのジアルキルアルキルモノハライド、エチルアルミニウムセスキクロリドなどのアルキルアルミニウムセスキハライドなどを好適に使用することができる。これらのアルミニウム化合物は1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0040】さらに、(ハ)成分として用いられるアルコキシ基含有芳香族化合物は、次の一般式【II】

【化1】



で表されるものが好ましい。

【0041】上記一般式【II】において、 R^1 は炭素数1~20のアルキル基、 R^2 は炭素数1~10の炭化水素基、水酸基又はニトロ基、mは1~6の整数、nは0又は1~(6-m)の整数である。

【0042】上記一般式【II】で表されるアルコキシ基含有芳香族化合物としては、例えばm-メトキシトルエン、o-メトキシフェノール、m-メトキシフェノール、2-メトキシ-4-メチルフェノール、ビニルアニ

11

ソール、p-(1-プロペニル)アニソール、p-ア
 ルアニソール、1,3-ビス(p-メトキシフェニル)
 2-1-ペンテン、5-アリル-2-メトキシフェノ
 ル、4-アリル-2-メトキシフェノール、4-ヒドロ
 キシー-3-メトキシベンジルアルコール、メトキシベン
 ジルアルコール、ニトロアニソール、ニトロフェネト
 ルなどのモノアルコキシ化合物、o-ジメトキシベンゼ
 ン、m-ジメトキシベンゼン、p-ジメトキシベンゼ
 ン、3,4-ジメトキシトルエン、2,6-ジメトキシ
 フェノール、1-アリル-2,4-ジメトキシベンゼン
 などのジアルコキシ化合物及び2,3,5-トリメトキ
 シベンゼン、5-アリル-1,2,3-トリメトキシベン
 ゼン、5-アリル-1,2,4-トリメトキシベンゼン、
 1,2,3-トリメトキシ-5-(1-プロペニル)ベンゼン、
 1,2,4-トリメトキシ-5-(1-プロペニル)ベンゼン、
 1,2,3-トリメトキシベンゼン、1,2,4-トリメトキ
 シベンゼンなどのトリアルコキシ化合物などが挙げ
 られるが、これらの中でジアルコキシ化合物及びト
 リアルコキシ化合物が好適である。これらのアルコ
 キシ基含有化合物は、1種を用いてもよいし、2種
 以上を組み合わせ用いてもよい。

【0043】また、(二)成分として、或いは(IV)成
 分として用いられる電子供与体は、前記(イ)固体触
 媒成分の調製において挙げた電子供与体と同様のもの
 が挙げられ、前記(イ)固体触媒成分の調製において
 用いた電子供与体と同一又は異なるものを使用する
 ことができる。但し、(二)成分として用いる電子供
 与体は、融点が100℃以上のものである必要がある。

【0044】次に、触媒の(II)成分として用いられ
 る有機アルミニウム化合物は、前記(ロ)成分として
 挙げた有機アルミニウム化合物と同様のものが挙げ
 られ、前記(ロ)成分として用いた有機アルミニウム
 化合物と同一又は異なるものを使用することができ
 る。

【0045】さらに、触媒の(III)成分として用い
 られるアルコキシ基含有芳香族化合物は、前記(ハ)
 成分として挙げたアルコキシ基含有芳香族化合物と
 同様のものが挙げられ、前記(ハ)成分として用いた
 アルコキシ基含有芳香族化合物と同一又は異なるもの
 を使用することができる。

【0046】本発明の軟質ポリプロピレン樹脂を製
 造するには、反応系に前記触媒成分を加え、次いで
 この系にプロピレンを導入すればよい。前記触媒成分
 をそれぞれ所定量混合し、接触させたのち、直ちに
 プロピレンを導入し、重合を開始させることもでき
 るが、接触後0.2〜3時間程度熟成させたのち、
 プロピレンを導入して重合させてもよい。

【0047】また、原料のプロピレンは単独で用い
 てもよいし、所望に応じ、他の α -オレフィンと組
 み合わせて用いてもよいが、この場合、他の α -
 オレフィンは全単体中40重量%以下、好ましくは
 30重量%以下の

12

割合で含有することが望ましい。該他の α -オレフィ
 ンとしては、炭素数2〜30のプロピレン以外のもの、
 例えばエチレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン
 -1、ヘプテン-1、オクテン-1、ノネン-1、デセン
 -1、ドデセン-1、テトラデセン-1、オクタデセン
 -1、4-メチルペンテン-1、4-メチルヘキセン
 -1、4,4-ジメチルペンテン-1などを用いることが
 できる。これらの α -オレフィンは1種用いてもよい
 し、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0048】このようにして、気相1段重合法又はス
 ラリー1段重合法により、極限粘度 $[\eta]$ が1.2dl/g
 以上の沸騰ヘプタン可溶性ポリプロピレン10〜90
 重量%と、(b)極限粘度 $[\eta]$ が0.5〜9.0dl/g
 の沸騰ヘプタン不溶性ポリプロピレン90〜10重
 量%とから成る本発明の軟質ポリプロピレン樹脂が
 得られる。

【0049】本発明の軟質ポリプロピレン樹脂には、
 所望に応じ、各種添加剤、補強材、充填剤、例えば耐
 熱安定剤、酸化防止剤、光安定剤、帯電防止剤、滑
 剤、核剤、難燃剤、顔料や染料、ガラス繊維、炭
 素繊維、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、マイ
 カ、タルク、クレーなどを、本発明の目的が損な
 われない範囲で添加することができる。さらに、
 その他の熱可塑性樹脂、熱可塑性エラストマー、
 ゴムなども必要に応じて配合することもできる。

【0050】このようにして得られた本発明の軟質
 ポリプロピレンは、通常用いられている成形方法
 により種々の成形品を得、多様な用途に供するこ
 とができる。射出成形による場合、軟質であるとい
 う特性や、良好な塗装性、成形性、耐キズつき性、
 耐低温衝撃性により、自動車外装部品に好適に用
 いられる。具体的には、バンパー、モール、塗装
 用マッドガード、サイドシールド、スポイラー等
 である。

【0051】中空成形による場合、良好な成形性
 を利用して、従来のポリプロピレンでは偏肉しが
 ちであった部分、例えばダクトのジャバラ等に好
 適である。また、深絞り用材料としても好適であ
 る。押出成形による場合、良好な耐衝撃性、耐熱
 性を利用してエンジンのアンダーカバー用シート
 等に用いられる。また、加工性がよくソフトな感
 触があることを利用して、自動車内装部品に好適
 に用いられる。例えば、天井材やトランクルーム
 内張、インパネ表皮材等である。また、加工性、
 絶縁性を利用しての弱電部品分野における絶縁シ
 ートや耐熱性、耐候性、耐摩耗性を利用しての電
 線ケーブル分野におけるフレキシブルコードやブ
 ースターケーブル等にも用いられる。さらには土
 木、建材分野では防水シート、止水材、目地材
 としての用途もある。他の樹脂と積層等を施せば、
 種々多様な目的を満足させ得るシートを得るこ
 ともできる。

【0052】次に、本発明の軟質ポリプロピレン樹脂の

13

気相1段重合法による製造方法の1例及びスラリー1段重合法による製造方法の1例を、それぞれ第1図及び第2図にフローチャートで示す。なお、スラリー1段重合法による軟質ポリプロピレン樹脂の製造は、第3図のフローチャートに示す方法によっても行なうことができる。

【0053】

【実施例】次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって何ら限定されるものではない。

実施例1

(1) 固体触媒成分の調製

十分に窒素置換した内容積500mlのガラス製三ッロフラスコに、精製ヘプタン20ml、 $Mg(OEt)_2$ を4g及びフタル酸ジ-n-ブチルを1.2g加え、系内を90℃に保ち、かきまぜながら $TiCl_4$ を4ml滴下したのち、さらに $TiCl_4$ を111ml追加投入して、110℃に昇温し、2時間反応させ、次いで、80℃の精製ヘプタン100mlで洗浄した。次に、得られた固相部に $TiCl_4$ を115ml加え、110℃でさらに2時間反応させた。反応終了後、生成物を精製ヘプタン100mlで数回洗浄して、固体触媒成分とした。

【0054】(2) 固体成分(I)の調製

十分に窒素置換した内容積2.5リットルのガラス製耐圧三ッロフラスコに、精製ヘプタン1.7リットル、 $AlEt_3$ を0.07mol、ジフェニルジメトキシシラン(DPDMS)0.05mol及び前記(1)で得られた固体触媒成分120gを加えたのち、系内を30℃に保ち、攪拌しながらプロピレンを連続的に供給し、内圧を0.5 $kg/cm^2 \cdot G$ に保持した。この反応を1時間継続したのち、精製ヘプタン1リットルで5回洗浄し、固体成分(I)を調製した。

【0055】(3) 気相1段重合

5リットルのステンレス製耐圧オートクレーブに、ポリプロピレンパウダー20g、 $AlEt_3$ を3mmol、1-アリル-3,4-ジメトキシベンゼン(ADMB)を0.15mmol、ジフェニルジメトキシシラン(DPDMS)0.23mmol及び固体成分(I)100mg(Ti 原子に換算して0.06mmol)を含むヘプタン溶液20mlを加え、系内を5分間排気したのち、全圧が28 $kg/cm^2 \cdot G$ になるまでプロピレンガスを供給しながら、70℃で1.7時間気相重合を行ない、MIが0.27の軟質ポリプロピレン樹脂640gを得た。この樹脂のHSP(沸騰ヘプタン可溶分)含量は35重量%、該HSPの極限粘度 $[\eta]$ は1.95dl/gであり、HIP(沸騰ヘプタン不溶分)含量は65重量%、該HIPの極限粘度 $[\eta]$ は4.78dl/gであった。さらに $^{13}C-NMR$ によるペンタッド分率において、rrrr/1-mmmmは34.5%、DSCで

14

測定した融解ピーク温度(T_m)及び融解エンタルピー(ΔH)は、それぞれ158℃及び62.6J/gであり、また、透過型電子顕微鏡での観察において、ドメイン構造が観察された。これらの結果を第1表に示す。

【0056】実施例2~4、7

所定の割合のHSP部及びHIP部が得られるように、ADMB/DPDMS比を変えたこと以外は実施例1と同様にして、軟質ポリプロピレン樹脂を製造した。その結果を第1表に示す。

10 【0057】実施例5

実施例1と同様にして、固体触媒成分を調製し、さらに固体成分(I)を調製した。5リットルのステンレス製耐圧オートクレーブに、ポリプロピレンパウダー20g、 $AlEt_3$ を3mmol、1-アリル-3,4-ジメトキシベンゼン(ADMB)0.15mmol及び前記固体成分(I)100mg(Ti 原子に換算して0.06mmol)を含むヘプタン溶液20mlを加え、系内を5分間排気したのち、全圧が20 $kg/cm^2 \cdot G$ になるまでプロピレンガスを供給しながら、50℃で1.7時間気相重合を行ない、MIが0.10の軟質ポリプロピレン樹脂350gを得た。この樹脂のHSP(沸騰ヘプタン可溶分)含量は41重量%、該HSPの極限粘度 $[\eta]$ は2.98dl/gであり、HIP(沸騰ヘプタン不溶分)含量は59重量%、該HIPの極限粘度 $[\eta]$ は6.14dl/gであった。さらに $^{13}C-NMR$ によるペンタッド分率において、rrrr/1-mmmは29.8%、DSCで測定した融解ピーク温度(T_m)及び融解エンタルピー(ΔH)は、それぞれ158℃及び54.1J/gであり、また、透過型電子顕微鏡での観察において、ドメイン構造が観察された。これらの結果を第1表に示す。

【0058】実施例6

HSP部の極限粘度 $[\eta]$ が所定の値になるように、重合時の助触媒量を変えたこと以外は、実施例1と同様にして、軟質ポリプロピレン樹脂を製造した。その結果を第1表に示す。

【0059】比較例1~3

所定の割合のHSP部及びHIP部が得られるように、またHSP部の極限粘度 $[\eta]$ が所定の値になるように、重合時の助触媒量などを変えたこと以外は、実施例1と同様にしてポリプロピレン樹脂を製造した。その結果を第1表に示す。

【0060】なお、実施例1~6、比較例1~3で得られた重合体の各物性は、次のようにして測定した。

(1) 極限粘度 $[\eta]$

温度135℃のデカリン溶液中で測定を行なった。

(2) T_m 及び ΔH

Perkin-Elmer社製DSC-7を用いてDSC測定を行ない、JIS K-7121に準拠して融解ピークの頂点温度 T_m を求めるとともに、JIS K-

15

7122に準拠して、結晶融解時に吸収される総熱エネルギー量 ΔH (融解エンタルピー) を求めた。

(3) ドメイン構造

JEM-100CX 型透過型電子顕微鏡 (日本電子社製) を用い、 RuO_4 染色法及び超薄切片法により作成した試料について、加速電圧100kV、倍率1000～60000の条件でドメイン構造を観察した。

(4) rrrr/1-mmmm

JNM-FX-200 (日本電子社製、 ^{13}C -核共鳴周波数50.1MHz) を用い、測定モード: プロトン完全デカップリング法、パルス幅: $6.9\mu\text{s}$ (45°)、パルス繰り返し時間: 3s、積算回数: 1000回、溶媒: 1, 2, 4-トリクロロベンゼン/重ベンゼン (90/10Vol%)、試料濃度: 250mg/2.5ml溶媒、測定温度: 130°Cの条件にて、 ^{13}C -NMR測定を行ない、メチル基の立体規則性によるケ*

16

*ミカルシフトの違いにより、すなわち、22.5～19.5ppm領域に現れるmmmm～mrrmの各ピークの面積強度比から、ペンタッド分率を測定し、rrrr/1-mmmmを求めた。

【0061】なお、テトラメチルシランを標準物質とする各雰囲気メチル基のケミカルシフトは次の通りである。

mmmm	: 21.86ppm
mmmr	: 21.62ppm
mmrr	: 21.08ppm
mmrm+rmmr	: 20.89ppm
rrrr	: 20.36ppm
mrrm	: 19.97ppm

【0062】

【表1】

第1表

	ポリマー組成				ポリマー特性			物性値					ドメイン構造 有○ 無×
	(a) HSP部		(b) HIP部		\overline{M}_w 1-mmm (%)	Tm ℃	ΔH J/g	MI g/10分	アイソッド 衝撃強度 ¹⁾		引張強度 kg/cm ²	熱変形 温度 ℃	
	$[\eta]$ dl/g	量 wt%	$[\eta]$ dl/g	量 wt%					23℃	5℃			
実施例1	1.95	35	4.78	65	34.5	158	62.6	0.27	NB	3.2	5500	60.4	○
実施例2	1.67	80	3.79	20	46.9	156	30.2	0.41	NB	4.5	1000	55.0	○
実施例3	1.70	56	4.37	44	40.2	155	33.9	0.45	NB	3.5	2800	60.1	○
実施例4	1.77	25	4.82	75	32.1	161	80.2	0.03	NB	2.6	7000	65.1	○
実施例5	2.98	41	6.14	59	29.8	158	53.3	0.10	NB	4.0	4500	60.0	○
実施例6	1.66	51	4.33	49	33.3	158	54.1	0.79	NB	3.2	3200	60.3	○
比較例1	0.63	5	4.42	95	2.3	105	110	0.12	1.8	1.4	16500	110	×
比較例2	0.82	56	3.83	44	9.8	154	65.8	0.35	8.5	1.6	2800	50.2	×
実施例7	1.63	15	4.71	85	30.5	166	95.2	0.1	NB	2.8	8500	66.2	○
比較例3	1.77	95	4.01	5	40.3	150	35.2	0.63	NB	7.1	1000	35.0	×

注 1) 単位kg・cm/cm

【0063】

【発明の効果】本発明によれば、特定の触媒系を用いて、気相1段重合法又はスラリー1段重合法でプロピレンを重合させることにより、架橋処理を施さなくても、部分架橋タイプのオレフィン系熱可塑性エラストマー

(TPO) に匹敵する力学的特性を有するコスト的に有利な軟質ポリプロピレン樹脂が得られる。本発明の軟質ポリプロピレン樹脂は、熔融特性にも優れていて、押出※50

※成形性のみでなく、射出成形性も良好であり、例えば自動車分野におけるバンパーや土木・建築分野における建材用シートや止水材などの材料として好適に用いられる。

【図面の簡単な説明】

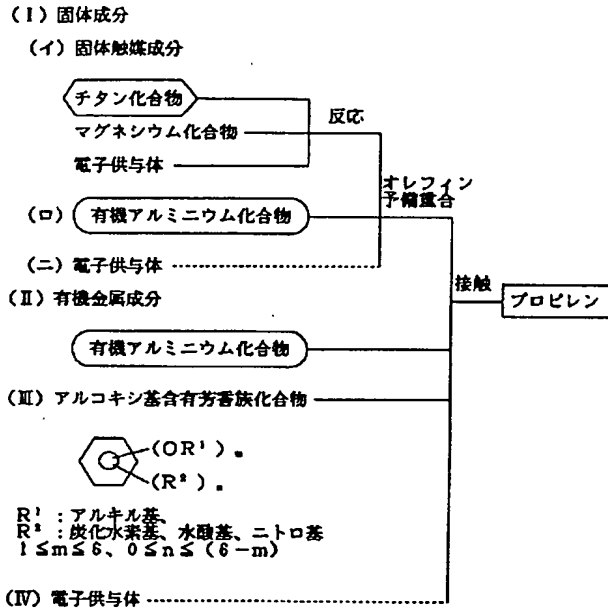
【図1】第1図は、本発明の軟質ポリプロピレン樹脂の気相1段重合法による製造方法の1例のフローチャートである。

17

【図2】第2図は、本発明の軟質ポリプロピレン樹脂のスラリー1段重合法による製造方法の1例のフローチャートである。

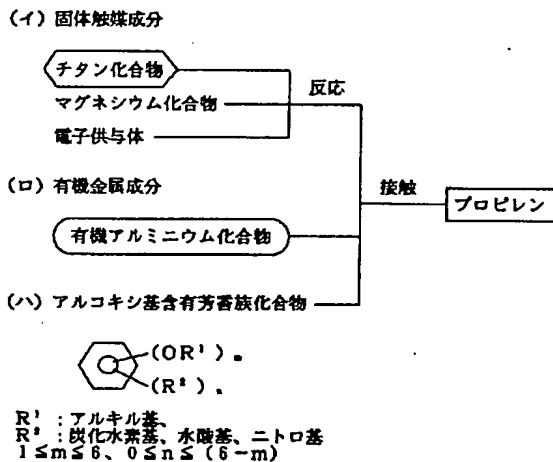
【図1】

第1図



【図3】

第3図

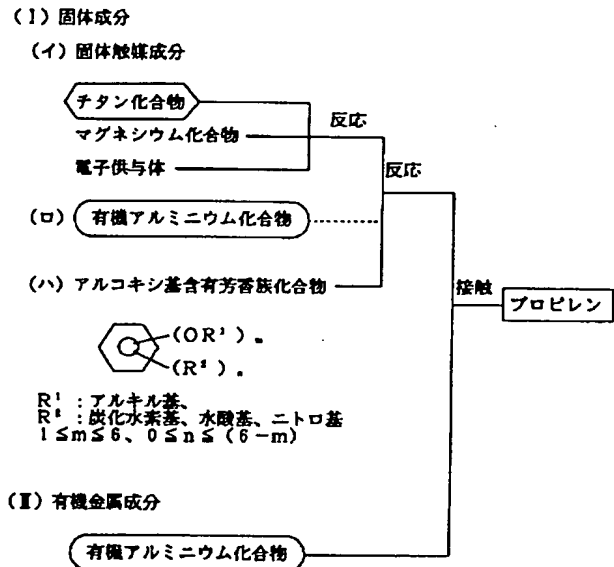


18

【図3】第3図は、本発明の軟質ポリプロピレン樹脂のスラリー1段重合法による製造方法の異なった例のフローチャートである。

【図2】

第2図



フロントページの続き

(72)発明者 菅原 昭伸
千葉県市原市姉崎海岸1番地1 出光石油
化学株式会社内